

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-306216

(43)Date of publication of application : 01.11.1994

(51)Int.Cl.

C08L 23/02
C08L 23/02
C08K 3/00
C08K 7/02
//(C08L 23/02
C08L101:00
C08L 23:26)

(21)Application number : 05-101508

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1993

(72)Inventor : NOMURA MANABU
IWASA MASAHIKO

(54) POLYOLEFINIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the composition, excellent in hardness, rigidity, impact and heat resistance, appearance and dimensional stability and useful as automotive materials, etc., by bending a polyolefin resin having a specific melting point with specified inorganic fiber and specific organic synthetic fiber.

CONSTITUTION: The objective composition is obtained by kneading (A) 60-97wt.% polyolefinic resin having $\leq 170^{\circ}$ C melting point with (B) 3-40wt.% inorganic fiber having 0.1-2 μ m average fiber diameter, 10-200 aspect ratio and 10-150 μ m average fiber length and (C) synthetic organic fiber having $\geq 200^{\circ}$ C melting point, 0.5-100 μ m fiber diameter and 1-30mm fiber length in an amount of 3-30 pts.wt. based on 100 pts.wt. sum total of the components (A) and (B) at a temperature below the melting point of the component (C). Furthermore, (D) 0.01-10 pts.wt. acid-modified polyolefinic resin is preferably further contained in 100 pts.wt. objective composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3543011

[Date of registration] 09.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-09795

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 30.05.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-306216

(43)公開日 平成6年(1994)11月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/02	L C G	7107-4 J		
	L C Q	7107-4 J		
C 0 8 K 3/00	K D Y	7242-4 J		
7/02	K F T	7242-4 J		
// (C 0 8 L 23/02				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-101508

(22)出願日 平成5年(1993)4月27日

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 野村 学

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(72)発明者 岩佐 雅彦

千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油
化学株式会社内

(74)代理人 弁理士 福村 直樹

(54)【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 融点が170℃以下のポリオレフィン樹脂60～97重量%と、平均繊維径が0.1～2μmであり、アスペクト比が10～200であり、平均繊維長が10～150μmである無機繊維3～40重量%とを含有する組成物100重量部に対し、融点が200℃以上であり、繊維径が0.5～100μmであり、繊維長が1～30mmである合成有機繊維3～30重量部を配合し、前記有機合成繊維の融点以下で混練してなることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物、および前記ポリオレフィン樹脂組成物に酸変性ポリオレフィン樹脂組成物または板状無機フィラーを配合してなることを特徴とする樹脂組成物。

【効果】 本発明によると、硬度、剛性、衝撃性、耐熱性、外観および寸法安定性に優れるポリオレフィン樹脂組成物および樹脂組成物が提供され、その成形品は、自動車のバンパー等に好適に利用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点が170℃以下のポリオレフィン樹脂60～97重量%と、平均繊維径が0.1～2μmであり、アスペクト比が10～200であり、平均繊維長が10～150μmである無機繊維3～40重量%と、前記ポリオレフィン樹脂および前記無機繊維の合計100重量部に対して3～30重量部の割合で配合されたところの、融点が200℃以上であり、繊維径が0.5～100μmであり、繊維長が1～30mmである合成有機繊維とを、前記合成有機繊維の融点以下の温度下で混練してなることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項2】 前記請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物100重量部と酸変性ポリオレフィン樹脂0.01～10重量部とを含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項3】 前記請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物100重量部と板状無機フィラー5～40重量部とを含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ポリオレフィン樹脂組成物に関し、更に詳しくは硬度、剛性、耐衝撃性、耐熱性、外観および寸法安定性に優れた成形品を形成することのできる三種のポリオレフィン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 ポリオレフィン樹脂の耐熱性および剛性を改良するために、繊維状無機フィラーをポリオレフィン樹脂に混合する技術は既に公知であり、自動車用材料を初め多くの分野において活用されている。

【0003】 中でも、繊維径が細く、かつ高アスペクト比の繊維状無機フィラーをポリオレフィン樹脂に添加して得られる成形品は、外観に優れ、高い剛性を有するので注目されている。

【0004】 しかし、繊維状無機フィラーをポリオレフィン樹脂に添加してなる樹脂組成物は、得られる成形品の耐衝撃性が低下する、または異方性により反りなどの変形が起りやすい等の問題点を有しており、これらの問題点を解決する技術が強く望まれている。

【0005】 耐衝撃性を改良する方法として、繊維状無機フィラーを充填してなる前記ポリオレフィン樹脂組成物に更にエラストマー等を添加することが一般に行われている。

【0006】 しかし、この場合、エラストマーを配合してなるポリオレフィン樹脂組成物の成形品は、耐衝撃性は向上するものの、表面硬度が低下し、さらに、耐熱性、剛性なども低下するという他の問題が生じる。

【0007】 また、同様に、繊維状無機フィラーを充填したポリオレフィン樹脂組成物の耐衝撃性を向上させる目的で、前記繊維状無機フィラーに表面処理を施す方法も考えられるが、耐衝撃性の改良効果は小さく、逆に耐熱性等が低下する等の欠点を有する。さらに、反りなどの変形についての改良効果はほとんど認められていない。

【0008】 一方、反りなどの変形が発生するという問題を解決するためには、繊維状無機フィラーを充填したポリオレフィン樹脂組成物に、板状フィラーを添加する方法が考えられるが、この場合には、異方性は多少抑制されるものの、耐衝撃性は向上するどころか低下し、さらに、フローマークの発生、ウェルド外観の改悪等の成形品の外観の悪化という別の問題をも生じる。

【0009】 このような実情に基づき、本発明者らは、繊維状無機フィラーを充填したポリオレフィン樹脂組成物が本来有する優れた特長であるところの、良好な外観、優れた剛性を低下させずに衝撃強度の向上および反りなどの変形を防止する技術を開発することを目的として鋭意検討をした。

【0010】 その結果、ポリオレフィン樹脂と繊維状無機フィラーとに更にポリオレフィン樹脂の融点よりも高い融点を有する特定形状の有機繊維を添加し、その融点以下で混練することにより良好な外観、優れた剛性を低下させずに衝撃強度の向上を達成することができると共に、同時に反り変形も大幅に低下することを見出して本発明を完成した。

【0011】 すなわち、この発明の目的は、硬度、剛性、耐衝撃性、耐熱性、外観および寸法安定性がバランス良く優れた成形品に成形することのできるポリオレフィン樹脂組成物および樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

【前記課題を解決するための手段】 前記課題を解決するための請求項1に記載の発明は、融点が170℃以下のポリオレフィン樹脂60～97重量%と、平均繊維径が0.1～2μmであり、アスペクト比が10～200であり、平均繊維長が10～150μmである無機繊維3～40重量%と、前記ポリオレフィン樹脂および前記無機繊維の合計100重量部に対して3～30重量部の割合で配合されたところの、融点が200℃以上であり、繊維径が0.5～100μmであり、繊維長が1～30mmである合成有機繊維とを、前記合成有機繊維の融点以下の温度下で混練してなることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物であり、請求項2に記載の発明は、前記請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物100重量部と酸変性ポリオレフィン樹脂0.01～10重量部とを含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物であり、請求項3に記載の発明は、前記請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物100重量部と板状無機

フィラー5～40重量部とを含有することを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物である。

【0013】以下、この発明について詳細に説明する。

【0014】①請求項1のポリオレフィン樹脂組成物—ポリオレフィン樹脂—

この発明におけるポリオレフィン樹脂はその融点が170℃以下である。配合するポリオレフィン樹脂の融点が170℃を越えると他の成分、特に合成有機繊維との混練操作が困難になる。

【0015】ここで、このポリオレフィン樹脂の融点は、JIS K7121に規定する方法に準じて決定することができる。このJIS K7121に規定する融点測定法を簡単に言うと次の通りである。すなわち、化学天秤で約5mgの試料を採取し、その試料を容器に詰め、JIS K7100に規定する標準温度状態2級および標準湿度状態2級において状態調節を行った後、DSC装置またはDTA装置に装填し、融解ピーク終了時よりも約30℃高い温度まで加熱溶解し、その温度に10分間保持してから、出現する転移ピークよりも少なくとも約50℃低い温度にまで冷却速度10℃/分で冷却する。得られたDTA曲線またはDSC曲線において、融解ピークの頂点を融解ピーク温度とする。

【0016】この発明におけるポリオレフィン樹脂としては、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、プロピレン単独重合体、プロピレン—エチレン共重合体、プロピレン— α -オレフィン共重合体、ポリブテン—1などを挙げることができる。この発明においては前記各種のポリオレフィン樹脂の中からその融点が170℃以下の樹脂を適宜に選択して、その一種を単独で使用することもできるし、その二種以上を併用することもできる。

【0017】また、この発明においてその融点が170℃以下である好ましいポリオレフィン樹脂は、そのメルトインデックス(MI)が10g/10分以上、好ましくは15g/10分以上である。

【0018】ポリオレフィン樹脂のMIが10g/10分以上であると、この発明の目的を達成することができ、特にこの発明のポリオレフィン樹脂組成物および樹脂組成物を成形加工する際の流動性が適正になって自動車部品を初めとする大型成形品の成形加工を容易かつ確実にすることができ、しかもフローマーク等を初めとする外観不良を抑制することができる。

【0019】また、この発明における融点が170℃以下である好ましいポリオレフィン樹脂の一つは、 ^{13}C -NMRで測定したペンタッド分率においてそのmmmm分率が97%以上、特に97.5%以上であるポリプロピレンである。

【0020】mmmm分率が97%以上であるこの発明の目的をよく奏することができ、特に剛性、耐熱性等が一段と向上する。

【0021】ここで、 ^{13}C -NMRで測定したペンタッド分率におけるそのmmmm分率は、以下のようにして測定することができる。

【0022】すなわち、ペンタッド分率とは、A. Zambelli らによってMacromolecules. 6, 925 (1973)に発表された方法、すなわち、同位体炭素による核磁気共鳴(^{13}C -NMR)スペクトルを使用する方法で測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのアイソタクチック分率である。換言すると、アイソタクチックペンタッド分率は、プロピレンモノマー単位が5個連続してメソ結合した連鎖の中心にあるプロピレンモノマー単位の分率である。ただし、ピークの帰属に関しては、Macromolecules. 8, 687 (1975)に記載の方法に従って行う。具体的には ^{13}C -NMRスペクトルのメチル炭素領域の全吸収ピーク中のmmmmピークの強度分率としてアイソタクチックペンタッド単位を測定したものである。

【0023】—無機繊維—

この発明における無機繊維は、平均繊維径が0.1～2 μm 、特に0.2～1 μm であり、アスペクト比が10～200、特に20～100であり、かつ平均繊維長が10～150 μm 、特に15～100 μm である無機繊維であることが好ましい。

【0024】前記無機繊維の平均繊維径が0.1 μm 未満では、無機繊維の凝集が発生し、成形品の外観が劣り、剛性が低下する。逆に、平均繊維径が2 μm を越えると、形成品の外観に荒れが生じると共に、剛性の向上を達成することができない。

【0025】無機繊維のアスペクト比が10未満では、剛性および耐熱性の向上効果が充分でなく、逆にアスペクト比が200を越えると、無機繊維が凝集しやすく、外観が悪くなり、反りなどの変形が大きくなる。

【0026】平均繊維長が10 μm 未満では、剛性および耐熱性の向上効果が充分でなく、逆に150 μm を越えると、外観が悪くなり、反りなどの変形が大きくなる。

【0027】前記条件を満たす限り無機繊維を形成する素材の種類には制限はない。この無機繊維の具体例としては、酸化マグネシウム繊維、繊維状マグネシウムオキシサルフェート、水酸化マグネシウム繊維、チタン酸カリウム繊維、ガラス繊維、ケイ酸カルシウム繊維、炭素繊維、ロックウール、チッ化ケイ素ウイスキー、炭化ケイ素ウイスキー、アルミナシリカ系のガラス繊維であるセラミックファイバー、石膏繊維等を挙げることができる。前記各種の繊維状強化剤の中でも、チタン酸カリウム繊維、石膏繊維、繊維状マグネシウムオキシサルフェート、酸化マグネシウム繊維、水酸化マグネシウム繊維等が好ましく、特に繊維状マグネシウムオキシサルフェート、水酸化マグネシウムが好適である。

【0028】—合成有機繊維—

この発明における合成有機繊維は、その融点が200℃以上、好ましくは220℃以上であることを要する。融点が170℃以下のポリオレフィン樹脂を含有するこの発明のポリオレフィン樹脂組成物を成形加工する際に、合成有機繊維が溶融せずにそのまま残り、成形品中で、融点が200℃以上であるこの合成有機繊維が強化剤としての役割を果たすためである。

【0029】この発明で使用される、融点が200℃以上である合成有機繊維としては、その繊維径が0.5～100μmであり、好ましくは1～50μmである。繊維径が前記範囲にあると、合成有機繊維へのポリオレフィン樹脂あるいは酸変性ポリオレフィン樹脂の含浸が十分に行われ、ポリオレフィン樹脂組成物中での合成有機繊維の分散が良好になり、ポリオレフィン樹脂組成物または樹脂組成物の成形品に毛玉による外観不良が発生することなく、その表面外観が一段と良好になり、耐衝撃性も一段と良好になる。

【0030】この発明で使用される融点が200℃以上である合成有機繊維の繊維長は、1～30mmであり、好ましくは2～20mmである。繊維長が前記範囲内にあると、得られるポリオレフィン樹脂組成物中での合成有機繊維の分散が良好になり、その結果として成形品の耐衝撃性を初めとする各種の特性が向上する。

【0031】前記条件を満たすことのできる合成有機繊維を形成する素材としては、66-ナイロン、6-ナイロンなどのポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル、p-ヒドロキシ安息香酸と6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸とのランダム共重合体などを初めとする全芳香族ポリエステルなどのポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ポリメチルペンテン-1、SPS、ポリカーボネート、ポリエーテルエーテルケトンなどを挙げることができる。これらの他にも融点が200℃以上であるエンジニアリングプラスチックないしスーパーエンジニアリングプラスチックであって、繊維形成能を有するものをも、融点が200℃以上である合成有機繊維を形成する素材として使用することができる。

【0032】また、この発明における前記条件を満たす合成有機繊維は、その剛性が20,000～100,000kg/cm²、特に25,000～50,000kg/cm²であるのが好ましい。合成有機繊維の剛性が前記範囲内にあると、ポリオレフィン樹脂組成物の成形品における耐衝撃性の向上効果が大きく、剛性の大きな成形品を得ることができる。

【0033】-組成および混練-

請求項1に係るポリオレフィン樹脂組成物は、融点が170℃以下のポリオレフィン樹脂60～97重量%、好ましくは70～95重量%と、平均繊維径が0.1～2μmであり、アスペクト比が10～200であり、平均繊維長が10～150μmである無機繊維3～40重量

%、好ましくは5～30重量%とを含有する組成物100重量部に対し、融点が200℃以上であり、繊維径が0.5～100μmであり、繊維長が1～30mmである合成有機繊維3～30重量部、好ましくは5～25重量部を配合し、前記合成有機繊維の融点以下の温度下で混練してなる。

【0034】融点が特定の値以上であるポリオレフィン樹脂の含有量が60重量%未満であると、ポリオレフィン樹脂組成物の成形性が不良になり、このポリオレフィン樹脂組成物でたとえ成形品を得たとしてもその成形品の耐衝撃性が低下し、逆に、97重量%を超えるとポリオレフィン樹脂組成物から得られた成形品の剛性が低下し、ポリオレフィン樹脂組成物の耐熱性も低下する。

【0035】また、前記無機繊維の含有量が3重量%未満であるとポリオレフィン樹脂組成物から得られた成形品の剛性改良効果が小さく、逆に、40重量%を越えると成形性および、耐衝撃性が不足する。

【0036】前記合成有機繊維の配合量が前記範囲内にあると、合成有機繊維のポリオレフィン樹脂中での分散が殊に良好になり、この発明のポリオレフィン樹脂組成物を用いて安定した成形加工を行うことができると共に、外観の優れた成形品が得られる。前記合成有機繊維の配合量が、前記特定の融点を有するポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維との合計100重量部に対して3重量部未満であると、耐衝撃性の改良効果が小さく、逆に、30重量部を超えると、分散が悪くなり表面外観が悪くなると共にともに、場合によっては嵩が高くなり安定した成形加工を行うことができない。

【0037】この発明のポリオレフィン樹脂組成物は、前記特定の融点を有するポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の合成有機繊維とをそれぞれ特定の割合で含有することが重要なのであるが、この発明の目的を阻害しない範囲で各種の他の成分を含有しても良い。そのような他の成分としては、たとえば滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、離型剤、着色剤等を挙げることができる。

【0038】ここで、滑剤としては、例えば、流動パラフィン、天然パラフィン、ワックス等の炭化水素系滑剤；ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、ペヘニン酸などの高級脂肪酸あるいはオキシ脂肪酸等の脂肪酸系滑剤；ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、ペヘニン酸などの高級脂肪酸のメチル、エチル、プロピル、ブチルなどの低級アルキルエステルである脂肪酸エステル系；脂肪族の高級あるいは低級アルコール、ポリグリコール等のアルコール系滑剤；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム等の金属石ケン；シリコンオイル、変性シリコン等のシリコン等を挙げることができる。

【0039】前記酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキ

シアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス{メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}メタン、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタンのようなフェノール系化合物、フェニル- β -ナフチルアミン、N, N-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミンのようなアミン系化合物、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリオクタデシルフォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイトのようなリン系化合物、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートのような硫黄化合物等を挙げることができる。

【0040】前記帯電防止剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドのような非イオン系帯電防止剤、アルキルスルホネート、アルキルベンゼンスルホネートのようなアニオン系帯電防止剤、第4級アンモニウムクロライド、第4級アンモニウムサルフェートのようなカチオン系帯電防止剤、アルキルベタイン型、アルキルイミダゾリン型のような両性帯電防止剤等を挙げることができる。

【0041】前記紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリシレート、*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート等のサリチル酸系紫外線吸収剤、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤等を挙げることができる。

【0042】前記難燃剤としては、例えば、ポリトリプロモスチレン、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールAのようなハロゲン系難燃剤、リン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェート、トリエチルホスフェート、酸性リン酸エステル等のリン系難燃剤、酸化スズ、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤等を挙げることができる。

【0043】前記離型剤としては、例えば、カルナバワックス、パラフィンワックス、シリコン油等を挙げることができる。

【0044】前記着色剤としては、プラスチックの着色に使用される通常の着色剤を使用することができる。

【0045】この発明のポリオレフィン樹脂組成物は、

前記特定のポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の合成有機繊維とを含有することが重要であるが、これらを単に混合するだけではこの発明の目的を達成することができない。この発明の目的を達成し、この発明で言う技術的効果を奏するポリオレフィン樹脂組成物を得るには、前記特定のポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の合成有機繊維とを特定の温度で混練することが重要である。すなわち、この発明のポリオレフィン樹脂組成物は、前記特定のポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の合成有機繊維とをこの合成有機繊維の融点以下の温度、特に融点が170℃以下のポリオレフィン樹脂の融点以上でかつ合成有機繊維の融点以下の温度範囲に加熱しながら混練してなる。

【0046】上記の温度範囲で混練を行うと、合成有機繊維の繊維形状が破壊されず、しかも合成有機繊維と特定の無機繊維とが相俟ってこれらによる補強効果が一層良く奏される。もし、合成有機繊維の融点を超える温度で混練を行うと、合成有機繊維が混練中に融解してしまうので、合成有機繊維という特定の形状の物質を含有させる技術的意味が失われ、この発明の目的を達成することができない。

【0047】混練方法としては特定の無機繊維を除く他の全ての成分を混合し、特定の合成有機繊維が融解もしくは熔融しない温度で混練した後に、特定の無機繊維を供給し、同じく有機繊維が融解もしくは熔融しない温度で混練することが好ましく、場合によっては、全ての成分を予めブレンドした後に、合成有機繊維が融解もしくは熔融しない温度で同時に混練しても良い。

【0048】混練には従来から公知の混練機を使用することができる。混練機としてはバンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、二軸混練機等を挙げることができる。

【0049】かくして調製されたこの発明のポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂に繊維状無機フィラーを充填してなるポリオレフィン樹脂組成物が有する寸法安定性、表面平滑性、剛性、および硬度等の優れた特性を維持しつつ、あるいは剛性および耐熱性を向上させつつ、耐衝撃性を大幅に向上させ、さらには反りなどの変形を大幅に抑えた成形品に成形することができる。

【0050】このポリオレフィン樹脂組成物はかかる優れた特性を有することにより、たとえば自動車分野におけるたとえばバンパー、インストルメントパネル、サイドモール、ラジエータグリル、カウルルーバー、コンソールボックス、メーターフード、各種ピラーなどの成形品の成形に好適に利用することができる。

【0051】②請求項2に記載のポリオレフィン樹脂組成物

本願請求項1に記載の発明のポリオレフィン樹脂組成物は前述したような優れた特性を有するのであるが、剛

性、硬度、耐熱性、耐衝撃性等を更に向上させるのであれば、本願請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物に更に、特定の量の酸変性ポリオレフィンを配合した樹脂組成物が更に好ましい。

【0052】—酸変性ポリオレフィン樹脂—

この酸変性ポリオレフィン樹脂は、ポリオレフィン樹脂を酸で変性してなる樹脂である。

【0053】酸で変性するために使用されるポリオレフィン樹脂としては、前記請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物におけるポリオレフィン樹脂を例示することができる。

【0054】例示されたポリオレフィン樹脂の中でもポリエチレン、ポリプロピレン等が好適である。

【0055】酸変性に供されるポリオレフィン樹脂の分子量は、通常 $10 \times 10^4 \sim 100 \times 10^4$ であるのが好ましく、特に $20 \times 10^4 \sim 80 \times 10^4$ であるのが好ましい。

【0056】これらのポリオレフィン樹脂を変性する酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、およびメタクリル酸などのカルボン酸基を含有する低分子量化合物、スルホン酸などのスルホ基を含有する低分子量化合物、ホスホン酸などのホスホ基を含有する低分子量化合物などを挙げることができる。これらの中でもカルボン酸基を含有する低分子量化合物が好ましく、特にマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、およびメタクリル酸などが好ましい。

【0057】変性に使用する酸は、これらの一種を選択して使用しても良いし、また、これらから二種以上を選択して併用することもできる。

【0058】酸変性ポリオレフィン樹脂における酸の付加量としては、酸変性ポリオレフィン樹脂に対して通常0.01～10重量%、好ましくは0.05～5重量%である。

【0059】この発明の酸変性ポリオレフィン含有の樹脂組成物における酸変性ポリオレフィン樹脂の含有量は、この発明のポリオレフィン樹脂組成物における特定のポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の合成有機繊維との合計100重量部に対して0.01～10重量部であり、好ましくは0.1～5重量部である。

【0060】酸変性ポリオレフィン樹脂の含有量が前記範囲内にあると、この発明の樹脂組成物の成形品につき、曲げ強さ等の機械的強度、硬度、熱変形温度、耐衝撃性等を一段と向上させることができる。

【0061】この発明の、酸変性ポリオレフィン樹脂を含有の樹脂組成物は、この発明のポリオレフィン樹脂組成物を調製するのと同様の操作によって得ることができる。すなわち、前記特定のポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の合成有機繊維と前記酸変性ポリオレフィン樹脂とを、前記合成有機繊維の融点以下の温度で、特に前記ポリオレフィン樹脂の融点以上でかつ前記合成

有機繊維の融点以下の温度で混練することにより初めて得ることができる。

【0062】混練については、請求項1に係るポリオレフィン樹脂組成物における混練と同様である。

【0063】請求項2に記載の、酸変性ポリオレフィン樹脂を含有するポリオレフィン樹脂組成物は、請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物の特性を更に向上させることができるので、請求項2に記載の酸変性ポリオレフィン樹脂組成物を、たとえば自動車部品のバンパー、インストルメントパネル、サイドモール、ラジエータグリル、カウルルーバー、コンソールボックス、メーターフード、各種ピラーなどの成形品の成形に好適に利用することができる。

【0064】③請求項3に記載のポリオレフィン樹脂組成物

優れた特性を持つ請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物に、さらに板状無機フィラーを配合することにより、剛性が向上し、反りなどの変形の抑制された優れた成形品を得ることのできるポリオレフィン樹脂組成物が得られる。

【0065】請求項3に記載のポリオレフィン樹脂組成物は、請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物を構成する特定のポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の合成有機繊維と板状無機フィラーとを含有する。

【0066】—板状無機フィラー—

板状無機フィラーとしては特に制限がなく、その具体例としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、カオリンクレ、ベントナイト、セリサイト、モンモリロナイト、バライト（硫酸バリウム）、ひる石、タルク、マイカ、ガラスフレーク等を挙げることができる。前記の板状無機フィラーの中でも、タルク、マイカ等が好ましい。

【0067】板状無機フィラーの配合量は、構成する特定のポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の合成有機繊維を含有するこの発明のポリオレフィン樹脂組成物100重量部に対し、5～40重量部が望ましい。前記板状無機フィラーの配合量が、5重量部未満であると剛性の向上、反りなどの変形抑制の効果が小さく、逆に40重量部を超えると耐衝撃性が低下したり、フローマークやウェルドマークが生じ易い等の問題点が生じる。

【0068】請求項3に記載のポリオレフィン樹脂組成物は、請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物を調製するのと同様の操作によって得ることができる。すなわち、前記特定のポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の合成有機繊維と前記板状無機フィラーとを、前記合成有機繊維の融点以下の温度で、特に前記ポリオレフィン樹脂の融点以上でかつ前記合成有機繊維の融点以下の温度で混練することにより得ることができる。

【0069】混練については、請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物における混練と同様である。

【0070】請求項3に記載のポリオレフィン樹脂組成物は請求項1に記載のポリオレフィン樹脂組成物の特性を更に向上させたものであるので、この発明の板状無機フィラー含有の樹脂組成物を、たとえば自動車部品のバンパー、インストルメントパネル、サイドモール、ラジエータグリル、カウルルーバー、コンソールボックス、メーターフード、各種ピラーなどの成形品の成形に好適に利用することができる。

【0071】

【実施例】

(実施例1～6、参考例1、2、比較例1～10)表1および表2に示す種類のポリオレフィン樹脂、および無機繊維以外のその他の成分を表1および表2に示す配合割合でドライブレンドした後に、二軸混練機(TEM-35:東芝機械株式会社製)を用いて、180℃(合成繊維の融点以下の温度である。)に加熱しながら、毛玉の発生しないように十分に混練した。次に、無機繊維をサイドフィードし、さらに、180℃で混練した。得られたペレットを80℃で、8時間乾燥した後に、射出成形機で試験片を作成した。成形は180℃で行なった。ただし、比較例5のみの有機繊維の融点より高い280℃でポリオレフィン樹脂と有機繊維とを混練した後、無機繊維を添加し、これらを280℃で混練し、280℃で成形した。作成した試験片は23℃に48時間保持した後、以下に記載の各種の試験を行った(試験方法はJISに準拠した。)。試験結果を表3および表4に示した。

【0072】<表1におけるポリオレフィン樹脂に関する記号の意味>

PP-1

種類:結晶性エチレン-プロピレン共重合体
メルトインデックス:30g/10分
ペンタッド分率中のmmmm分率:98.5%
融点:165℃

PP-2

種類:プロピレン単独重合体
メルトインデックス:20g/10分
ペンタッド分率中のmmmm分率:98.0%
融点:166℃

<表1における無機繊維に関する記号の意味>

無機繊維-1

種類:マグネシウムオキシサルフェート
平均繊維径:0.4μm
アスペクト比:50
平均繊維長:20μm

無機繊維-2

種類:水酸化マグネシウム
平均繊維径:0.8μm
アスペクト比:40
平均繊維長:32μm

無機繊維-3

種類:珪酸カルシウム
平均繊維径:5.2μm
アスペクト比:20
平均繊維長:104μm
無機繊維-4
種類:ミルドファイバー
平均繊維径:13μm
アスペクト比:6
平均繊維長:78μm

<表1における有機繊維、その他に関する記号の意味>

有機繊維-1

種類:66-ナイロン繊維
(融点:260℃)

繊維径:10μm

繊維長:3mm

有機繊維-2

種類:ポリアリレート繊維(融点:260℃)

繊維径:25μm

繊維長:3mm

有機繊維-3

種類:ポリエチレンテレフタレート繊維(融点:245℃)

繊維径:5μm

繊維長:6mm

有機繊維-4

種類:66-ナイロン繊維(融点:260℃)

繊維径:400μm

繊維長:100mm

EPR

種類:エチレン-プロピレン共重合ゴム

ムーニー粘度:24

タルク-1

種類:タルク

平均粒子径:1.5μm

<評価試験>

曲げ強さおよび曲げ弾性率;JIS K-7203に準拠

アイゾット衝撃強さ;JIS K-7110に準拠(ノッチ付き)

デュポン衝撃強さ;JIS K-7211に準拠

表面外観;縦、横および厚みが140mm、140mmおよび3mmである平板を作成し、その表面状態を目視により観察して判定した。判定の結果、目視によって有機繊維の1mm以上の凝集体が認められず、しかも表面の荒れ等のないものを良好とし、それ以外は不良であるとした。

【0073】反り率;射出形成して得た厚さ2mm、直径150mm、センターゲート径5mmの円板を23℃の室温で48時間放置した後、その円板方向における両

端の反り高さH (mm)、h (mm)を計測し、次式に従って反り率(%)を算出した。

$$h) / (2 \times 150) \} \times 100$$

【0075】

【0074】反り率の計算式；反り率(%) = { (H×

【表1】

	ポリオレフィン		無機繊維		有機繊維、その他	
	種類	配合量 重量%	種類	配合量 重量%	種類	配合量 重量部
参考例1	PP-1	85	無機繊維-1	15	---	-
実施例1	PP-1	85	無機繊維-1	15	有機繊維-1	10
実施例2	PP-1	85	無機繊維-1	15	有機繊維-1	5
実施例3	PP-1	80	無機繊維-1	20	有機繊維-1	15
実施例4	PP-1	75	無機繊維-1	25	有機繊維-2	10
比較例1	PP-1	85	無機繊維-1	15	EPR	10
比較例2	PP-1	85	無機繊維-1	15	タルク-1	10
比較例3	PP-1	85	無機繊維-1	15	有機繊維-4	10
比較例4	PP-1	85	無機繊維-1	15	66ナイロン	10
比較例5	PP-1	85	無機繊維-1	15	有機繊維-1	10

【0076】

【表2】

	ポリオレフィン		無機繊維		有機繊維、その他	
	種類	配合量 重量%	種類	配合量 重量%	種類	配合量 重量部
参考例2	PP-2	90	無機繊維-2	10	---	-
実施例5	PP-2	90	無機繊維-2	10	有機繊維-3	3
実施例6	PP-2	90	無機繊維-2	10	有機繊維-3	15
比較例6	PP-2	90	無機繊維-2	10	有機繊維-3	0.1
比較例7	PP-2	90	無機繊維-2	10	有機繊維-3	100
比較例8	PP-2	99	無機繊維-2	1	有機繊維-3	5
比較例9	PP-2	90	無機繊維-3	10	有機繊維-3	3
比較例10	PP-2	90	無機繊維-4	10	有機繊維-3	10

【0077】

【表3】

	曲げ弾性率 kg/cm ²	I Z O D 衝撃強さ kg·cm/cm ²	デュボン 衝撃強さ kg·cm	反り率 %	表面外観 その他
参考例 1	39200	2.1	20	2.0	良好
実施例 1	45100	15.4	120	0.6	良好
実施例 2	46200	10.7	100	1.2	良好
実施例 3	54100	16.3	140	0.8	良好
実施例 4	62300	11.2	110	1.0	良好
比較例 1	30300	7.9	80	1.2	良好
比較例 2	46700	1.2	10	1.6	良好
比較例 3	40400	4.7	40	1.6	不良、表面荒れ
比較例 4	38200	1.7	10	2.2	不良、層剥離
比較例 5	38600	1.9	10	2.4	不良、層剥離

【0078】

【表4】

	曲げ弾性率 kg/cm ²	I Z O D 衝撃強さ kg·cm/cm ²	デュボン 衝撃強さ kg·cm	反り率 %	表面外観 その他
参考例 2	36100	1.4	10	3.1	良好
実施例 5	37400	7.8	70	1.6	良好
実施例 6	39200	14.6	120	0.5	良好
比較例 6	36200	1.4	10	3.1	良好
比較例 7	安定製造ができず、試験片の作成不可。				
比較例 8	19700	8.1	80	0.4	良好
比較例 9	26800	4.9	20	5.2	不良、表面荒れ
比較例 10	24700	8.7	50	4.7	不良、表面荒れ

【0079】実施例1～4および比較例1～5の評価結果について、参考例1の評価結果と比較した結果を表5に纏めて示した。比較の結果として、参考例1を基準にして、大幅に向上している評価結果を◎、向上している評価結果を○、同等の評価結果を△、逆に低下した評価

結果を×で示した。また、実施例5、6および比較例6～10の評価結果については、参考例2の評価結果と比較して、同様に表6に示した。

【0080】

【表5】

	曲げ弾性率 kg/cm ²	I Z O D 衝撃強さ kg·cm/cm ²	デュボン 衝撃強さ kg·cm	反り率 %
実施例 1	○	○	○	○
実施例 2	○	○	○	○
実施例 3	○	○	○	○
実施例 4	○	○	○	○
比較例 1	×	○	○	○
比較例 2	○	×	×	○
比較例 3	○	○	○	○
比較例 4	×	×	×	×
比較例 5	×	×	×	×

【0081】

【表6】

	曲げ弾性率 kg/cm ²	I Z O D 衝撃強さ kg·cm/cm ²	デュボン 衝撃強さ kg·cm	反り率 %
実施例 5	○	○	○	○
実施例 6	○	○	○	○
比較例 6	△	△	△	△
比較例 7	安定製造ができず、試験片の作成不可			
比較例 8	×	○	○	○
比較例 9	×	○	○	×
比較例 10	×	○	○	×

【0082】（実施例7～10）実施例7および実施例8は、酸変性ポリオレフィン樹脂含有のポリオレフィン樹脂組成物についての実施例であり、前記実施例1のポリオレフィン樹脂組成物に対して、表4に記載した量の酸変性ポリオレフィン樹脂をそれぞれ更に添加した外は、前記実施例1と同様に実施して試験片を作成し、この試験片を用いて前記実施例1と同様の評価試験を行った。

【0083】実施例9および実施例10は、板状無機フィラー含有のオレフィン樹脂組成物についての実施例であり、実施例9は、前記実施例1のポリオレフィン樹脂組成物に対して、実施例10は前記実施例6のポリオレ

フィン樹脂組成物に対して、表7に記載した量の板状無機フィラーをそれぞれ更に添加した外は、前記実施例1と同様に実施して試験片を作成し、この試験片を用いて前記実施例1と同様の評価試験を行った。

【0084】評価結果を表8に示した。なお、表7中における酸変性ポリオレフィンおよび板状無機フィラーは以下に示すものを用いた。

【0085】酸変性ポリオレフィンA
マレイン酸付加量が3重量%のポリプロピレン
酸変性ポリオレフィン-B
アクリル酸付加量が3重量%のポリプロピレン
板状無機フィラー

平均粒子径が1.5 μm のタルク
板状無機フィラー
平均粒子径が70 μm のマイカ

【0086】
【表7】

	ポリオレフィン		無機繊維		有機繊維		酸変性ポリオレフィン または 板状フィラー	配合量 重量部
	種類	配合量 重量%	種類	配合量 重量%	種類	配合量 重量部		
実施例7	PP-1	85	無機繊維-1	15	有機繊維-1	10	酸変性ポリオレフィンA	1
実施例8	PP-1	85	無機繊維-1	15	有機繊維-1	10	酸変性ポリオレフィンB	5
実施例9	PP-1	85	無機繊維-1	15	有機繊維-1	10	板状フィラー-a	25
実施例10	PP-2	90	無機繊維-1	10	有機繊維-3	15	板状フィラー-a	15

【0087】

【表8】

	曲げ弾性率 kg/cm^2	I Z O D 衝撃強さ $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$	デュボン 衝撃強さ $\text{kg}\cdot\text{cm}$	反り率 %	表面外観 その他
実施例7	46200	16.2	120	0.7	良好
実施例8	46700	16.9	130	0.8	良好
実施例9	67100	10.5	90	0.2	良好
実施例10	58100	12.3	110	0.3	良好

【0088】

【発明の効果】この発明によると、特定の融点を有するポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の有機合成繊維とを特定の割合で含有することにより、硬度、剛性、耐衝撃性、耐熱性、外観および寸法安定性に優れたポリオレフィン樹脂組成物を提供することができる。ま

た、この発明によると、特定の融点を有するポリオレフィン樹脂と特定の無機繊維と特定の有機合成繊維と酸変性ポリオレフィン樹脂あるいは特定の板状無機フィラーとを特定の割合で含有することにより、前記ポリオレフィン樹脂組成物の上記優れた特性を更に向上させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 0 8 L 101:00

23:26)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.